

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 03 / 5903

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 08 JUL 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 33 069.7

Anmeldetag: 19. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Lurgi AG,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Propylen
aus einem C₄ bis C₈ Olefine enthaltenden
Einsatzstrom

IPC: C 07 C 7/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Oktober 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoß

Lurgi AG
Lurgiallee 5

17. Juli 2002

60295 Frankfurt am Main

Nr. 20020005

Verfahren zur Herstellung von Propylen aus einem C₄ bis C₈ Olefine enthaltenden
Einsatzstrom

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propylen aus einem C₄ bis C₈ Olefine enthaltenden flüssigen Einsatzstrom, der bei 25 bis 200°C verdampft und auf 350 bis 400°C überhitzt wird, der gebildete die Olefine enthaltende Dampf mit heißem Wasserdampf gemischt wird, das Olefine-Dampf-Gemisch bei Eintrittstemperaturen von 450 bis 550°C und Drücken von 0.5 bis 3.0 bar (abs) an einem formselektiven Zeolith-Festbettkatalysator vom Pentasiltyp umgesetzt wird, das dabei gebildete Reaktionsgemisch auf 100 bis 200°C abgekühlt wird und durch eine anschließende weitere Abkühlung auf 40 bis <100°C eine Teilkondensation unter Bildung einer im wesentlichen Ethylen, Propylen, C₄ bis C₈ Olefine und weitere Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gasphase und einer im wesentlichen aus Wasser bestehenden in den Einsatzstrom zurückgeführten Flüssigkeitsphase durchgeführt wird.

Um die weltweit steigende Nachfrage nach Propylen, das zu annähernd 98% als Nebenprodukt beim thermischen Kracken (Steamcracking) und beim katalytischen Kracken im Fließbett (Fluid Catalytic Cracking, FCC) von Erdölfraktionen anfällt, befriedigen zu können, ist die Fachwelt bestrebt, Propylene auf sekundäre Weise zu erzeugen. Zu diesem Zweck werden gemäß Z.:HYDROCARBON ENGINEERING May 1999, S.66/67 C₄+ Olefine, wie Butylene, Pentene, Hexene etc. mittels eines formselektiven Zeolith-Katalysators vom Pentasil-Typ in „CH₂“-Glieder zerlegt, die sich dann wieder zu Propylen, Ethylen und

Butylen in einer Quasi-Gleichgewichtsverteilung rekombinieren, wobei die Umsatzrate ca. 83 Gew.-% (42 Gew. % Propylen, 31 Gew. % Butylen und 10 Gew. % Ethylen), bezogen auf Olefine im Einsatzstrom, beträgt. Im Falle einer Rückführung von Butylen in den Prozeßkreislauf ergibt sich sogar eine Ausbeute von 60 Gew. % Propylen und 15 Gew. % Ethylen. Zur Herstellung von Propylen wird der C₄₊ Kohlenwasserstoffe enthaltende mit rückgeführtem Butylen gemischte Einsatzstrom nach Durchströmen eines Sättigers, nach Zugabe von Kreislaufwasserdampf in einem Wärmetauscher bei Temperaturen von 20 bis 100° C verdampft, anschließend in einem Wärmetauscher und in einem Ofen auf eine Temperatur von 100 bis 500°C überhitzt und dann einem mit einem formselektiven Zeolith-Festbettkatalysator vom ZSM-5 Typ gefüllten Reaktionsbehälter, vorzugsweise vom Claus-Typ, zugeführt. Der aus dem Reaktionsbehälter austretende Gasstrom wird in einem Wärmetauscher auf eine Temperatur von 100 bis 200°C abgekühlt, auf einen Druck von 2 bis 6 bar (abs) verdichtet, danach der Kondensationsseite eines Verdampfer/Kondensators aufgegeben und die in der Gasphase verbliebenen Kohlenwasserstoffe zu einem Benzin/Olefin-Splitter geleitet, während das vor allem aus Wasser bestehende Kondensat nach einer Druckabsenkung im Verdampfer/Kondensator verdampft und dem Sättiger als Kreislaufwasserdampf zugeführt wird. Die Gasphase wird in dem Splitter in eine C₃-Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion und Benzin getrennt.

Es ist die Aufgabe vorliegender Erfindung, die Ausbeute an Propylen mittels des eingangs beschriebenen Verfahrens ohne Steigerung des technischen Aufwands zu erhöhen.

Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, daß die bei der mittels einer Quenchstufe durchgeführten Teilkondensation gebildete Ethylen, Propylen, C₄ bis C₈ Olefine und weitere Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasphase auf einen Druck von 20 bis 30 bar (abs) verdichtet wird, die aus der Verdichterstufe austretende Gas- und Flüssigkeitsphase in eine im wesentlichen Propylen, Ethylen und andere leichte Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasphase und in eine C₄₊ Olefine enthaltende Flüssigkeitsphase getrennt werden und die Flüssigkeitsphase in eine C₄ bis C₆ Olefine enthaltende Fraktion und eine C₇₊ Olefine enthaltende Fraktion getrennt wird.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung des Verfahrens ist darin zu sehen, daß der in der Quenchstufe als Kondensat anfallende Wasserstrom wieder verdampft wird, dann auf eine Temperatur von 600 bis 800°C aufgeheizt und in den dampfförmige Kohlenwasserstoffe

enthaltenden Einsatzstrom zurückgeführt wird. Durch diese Maßnahme wird der Einsatzstrom auf die für die Reaktionsstufe erforderliche Eingangstemperatur von 450 bis 550°C erhitzt, so daß auf das Aufheizen des Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstroms mittels eines besonderen Ofens verzichtet werden kann.

Nach einem weiteren erfindungsgemäßen Merkmal wird der überwiegende Teil der erzeugten C₄ bis C₆ Olefine in den dampfförmigen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstrom zurückgeführt, um die Propylenausbeute weiter zu steigern.

Es ist weiterhin von Vorteil, das in der Verdichterstufe anfallende Wasser zu verdampfen, dann den Dampf auf eine Temperatur von 600 bis 800°C aufzuheizen und dem dampfförmigen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstrom wieder zuzusetzen.

Die Erfindung ist in der Zeichnung durch ein Verfahrensfließbild beispielhaft dargestellt und wird nachstehend näher erläutert.

Über Leitung (1) wird der C₄ bis C₈ Olefine enthaltende Einsatzstrom einem Verdampfer (2) aufgegeben, in diesem auf eine Temperatur von 100°C erwärmt und bei einem Druck von 6.5 bar (abs) verdampft. Der Einsatzstrom strömt über Leitung (3) in einen Überhitzer (4) und wird in diesem auf eine Temperatur von 350°C überhitzt. Zur weiteren Überhitzung des Einsatzstroms auf eine Temperatur von 500°C wird dieser mit über Leitung (5) zugeführtem und in Leitung (6) eingespeisten 700°C heißen Wasserdampf mittels der Mischvorrichtung (7) gemischt. Über Leitung (8) wird der eine Temperatur von 500° C besitzende Gasstrom in den Reaktor (9) geleitet. In einer endothermen adiabaten Reaktion an einem Zeolith - Festbettkatalysator wird der überwiegende Teil der C₄ bis C₈ Olefine zu C₃ bis C₆ Olefinen on mit Propylen als Hauptkomponente umgesetzt. Das eine Reaktionstemperatur von 460°C aufweisende über Leitung (10) abgeführte Reaktionsgemisch wird in dem Wärmetauscher (11) auf eine Temperatur von 200°C abgekühlt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Leitung (12) einer Quenchkolonne (13) aufgegeben, in der eine Abkühlung auf 60° C am Kolonnenkopf erfolgt. Die in der Quenchkolonne (13) anfallende Gasphase wird über Leitung (14) einem Kompressor (15) zugeführt, auf einen Druck von 27 bar (abs) verdichtet und auf eine Temperatur von 60° C abgekühlt. Die im Kompressor (15) gebildeten Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gas- und Flüssigkeitsphase werden über Leitung (16) bzw. (17) einer Destillationskolonne (18) zugeleitet, über deren Kopf über Leitung (19) die eine

Temperatur von 20°C aufweisende Propylen, Ethylen und andere leichte Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasphase und aus deren Sumpf eine im wesentlichen C₄₊ Olefine enthaltende Flüssigkeitsphase über Leitung (20) abgeführt werden. Das Kopfprodukt besitzt einen Propylengehalt von ca. 75 Gew.-%. Das Sumpfprodukt wird einer Destillationskolonne (21) zugeführt und in dieser in eine C₄ bis C₆ Olefine enthaltende Gasphase mit einer Temperatur von 50°C und eine C₇₊ Olefine enthaltende Flüssigkeitsphase getrennt. Die über Leitung (22) aus der Destillationskolonne (21) austretende Gasphase wird ca. 65% über Leitung (26) einem Überhitzer (27) aufgegeben und danach über Leitung (28) in den Wärmetauscher (4) für die Überhitzung des dampfförmigen Einsatzstroms zurückgeführt, während der Rest der Gasphase über Leitung (29) ausgeschleust wird. Die die Destillationskolonne (21) verlassende Flüssigkeitsphase wird über Leitung (23) aus dem Verfahrensprozeß ausgeleitet. Der aus der Quenchkolonne (13) austretende Wasserstrom wird über Leitung (24) in den Verdampfer (25) geleitet und der darin gebildete nach Überhitzung eine Temperatur von 700°C aufweisende Wasserdampf dem eine Temperatur von 350°C besitzenden dampfförmigen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstrom über Leitung (5) vor dem Einströmen des Einsatzstroms in die Mischvorrichtung (7) zugesetzt. Das im Kompressor (15) gebildete Wasser wird über Leitung (30) in den aus der Quenchkolonne (13) durch Leitung (24) abgeführten Wasserstrom eingespeist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Propylen aus einem C₄ bis C₈ Olefine enthaltenden flüssigen Einsatzstrom, der bei 25 bis 200°C verdampft und auf 350 bis 400°C überhitzt wird, der gebildete die Olefine enthaltende Dampf mit heißem Wasserdampf gemischt wird, das Olefine-Dampf-Gemisch bei Eintrittstemperaturen von 450 bis 550° C und Drücken von 0.5 bis 3.0 bar (abs) an einem formselektiven Zeolith-Festbettkatalysator (9) vom Pentasiltyp umgesetzt wird, das dabei gebildete Reaktionsgemisch auf 100 bis 200° C abgekühlt und durch eine anschließende weitere Abkühlung auf Temperaturen von 40 bis < 100°C eine Teilkondensation unter Bildung einer im wesentlichen Ethylen, Propylen, C₄ bis C₈ Olefine und weitere Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gasphase und eine im wesentlichen aus Wasser bestehende in den Einsatzstrom zurückgeführte Flüssigkeitsphase durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der mittels einer Quenchstufe (13) durchgeführten Teilkondensation gebildete Ethylen, Propylen, C₄ bis C₈ Olefine und weitere Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasphase auf einen Druck von 20 bis 30 bar (abs) verdichtet wird, die aus der Verdichterstufe (15) austretende Gas- und Flüssigkeitsphase in eine im wesentlichen Propylen, Ethylen und andere leichte Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasphase und eine C₄₊ Olefine enthaltende Flüssigkeitsphase getrennt werden und die Flüssigkeitsphase in eine C₄ bis C₆ Olefine enthaltende Fraktion und eine C₇₊ Olefine enthaltende Fraktion getrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Quenchstufe (13) als Kondensat anfallende Wasserstrom wieder verdampft, dann auf eine Temperatur von 600 bis 800°C aufgeheizt und in den dampfförmigen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstrom zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der überwiegende Teil der erzeugten C₄ bis C₆ Olefine in den dampfförmigen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstrom zurückgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Verdichterstufe (15) anfallende Wasser verdampft, dann auf eine Temperatur von 600 bis 800°C aufgeheizt und in den dampfförmigen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstrom zurückgeführt wird.

Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur Herstellung von Propylen wird ein C_4 bis C_6 Olefine enthaltender Einsatzstrom verdampft, überhitzt, mit heißem Wasserdampf gemischt, das Olefine-Dampf-Gemisch an einem Zeolithkatalysator umgesetzt, das dabei gebildete Reaktionsgemisch abgekühlt und dann teilkondensiert. Um die Ausbeute von Propylen zu steigern, wird die bei der Teilkondensation anfallende Ethylen, Propylen, C_4 bis C_8 Olefine und weitere Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasphase verdichtet, die aus der Verdichterstufe austretende Propylen, Ethylen und andere leichte Kohlenwasserstoffe enthaltende Gas- und Flüssigkeitsphase in eine Propylen, Ethylen und andere leichte Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasphase und eine C_{4+} Olefine enthaltende Flüssigkeitsphase und die Flüssigkeitsphase in eine C_4 bis C_6 Olefine enthaltende Fraktion und eine C_{7+} Olefine enthaltende Fraktion getrennt.

